

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-158702

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 02 B 6/00  
C 08 L 33/12

識別記号

3 9 1  
L J A

庁内整理番号

7036-2H  
7921-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 プラスチック光ファイバ

⑯ 特 願 昭63-312932

⑰ 出 願 昭63(1988)12月13日

⑱ 発 明 者 豊 島 真 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック光ファイバ

2. 特許請求の範囲

(1) メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体からなる重量平均分子量が8万～20万の重合体を芯とし、該芯よりも屈折率の低い重合体を鞘とするプラスチック光ファイバであつて、芯の中に酢酸ブチルが存在しその濃度が1000ppm以下であることを特徴とするプラスチック光ファイバ

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ディスプレイや光エネルギー伝送や光信号伝送に使用されるプラスチック光ファイバ(以下、POP という)に関するものである。

(従来技術)

ポリメチルメタクリレート系樹脂を溶液重合により得る場合、その溶剤としては、ベンゼン、ト

ルエン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤やアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、メタノール、エタノール、プロパノールのようなアルコール類、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類などが知られているが、その溶剤の選定については、特別重大な関心は払われていなかった。しかし、POP の芯材として使用されるポリメチルメタクリレート系樹脂については、この溶剤の選択が重要であることが判明した。

以下、これについて詳細に述べる。

溶液重合における溶剤の役割は、一般によく知られているように暴走反応を抑えるものであるが、他に、ポリメチルメタクリレート系樹脂がPOP の芯材として使用される場合は、溶剤で開始剤や連鎖移動剤を希釈し、微小な穴を有する濾過膜でこれらを濾過精製できるようにすることである。溶剤で希釈し増量できるので、単量体に対して極微量しか使用しないこれらの薬品を、定量的に重合器に供給する事ができる。限外濾過膜のように小

さな孔径の膜ではメタクリル酸メチルなどの重合性単量体と重合開始剤や連鎖移動剤とともに濾過すれば短時間のうちに重合によるめづまりが生じるので、溶剤が使われるのである。

ところが、POPの芯に用いるポリメチルメタクリレート系樹脂の製造に用いる溶剤については、単に上記の二点を満足しただけでは、問題が残る事が判明した。

すなわち、溶剤の種類によつてはポリメチルメタクリレート系樹脂の品質に大きく影響を与えていることである。溶剤分子の一部は、重合反応中に成長ポリマーラジカルの連鎖移動を受けてポリメチルメタクリレート系ポリマー鎖中にとりこまれる事と、ポリメチルメタクリレート系樹脂の中に、溶剤が完全に脱揮されないで一部残留することなどによる。

このため従来用いられていた芳香族系の溶剤や、ケトン系の溶剤を用いた溶液重合により得られたポリメチルメタクリレート系樹脂を芯とするPOPでは、紫外線に対して黄変しやすいことが判明し

た。これは、一般の樹脂成形材料としての用途ではほとんど問題にならない程度の黄変であるが、POPのように数mから数十mにわたり光を透過させて使用する用途では問題となつて来る。もつとも、この問題も信号伝送などで一般に使用されるように、POPの標線のまわりを遮光性のジャケットで被覆したコードとして使用し、POPの端面からのみ光を入射させて使用する場合はなんら問題は生じないが、裸のPOPの全側面が屋外の太陽光線や雨に暴露されるような条件で使用するような場合に問題になるのである。

一方アルコール類や脂肪族炭化水素類では、重合体に対する溶解性が悪く、溶液重合の途中で相分離がおこつたりして安定な反応が行い難く、長期の安定運転が要求されるPOPの製造の溶剤としては不適当である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体からなる重量平均分子量が8万～20万の重合体を芯とし、該芯よりも屈折率の低い重合体を鞘とするプラスチック光ファイバであつて、芯の中に酢酸ブチルが存在し、その濃度が1000ppm以下であることを特徴とするプラスチック光ファイバである。

本発明のPOPは、従来のPOPに比べ、耐候性に優れ、容易に製造するという優れた効果を有するものである。

本発明の製造時に用いられる酢酸ブチルは、連鎖移動剤や重合開始剤の溶解性、およびそれらとの非反応性、各種の濾過膜に対する非腐食性の点からも問題はなく、何にも増して、工業用グレードで十分に高品質の純度を有するものが入手出来、蒸留を行う程度で高品質のPOPが得られる。酢酸ブチルの好ましい特徴をさらに述べると、ポリメチルメタクリレートに対する溶解性は芳香族溶剤ほどではないが、アルコールや、炭化水素等にく

らべて格段に溶解性が強く、充分に安定した重合反応を行う事ができることである。本発明のPOPはその酢酸ブチルの芯ポリマーへの残留濃度は、1000ppm以下であれば、耐候性への影響はほとんどない。酢酸ブチルの残留濃度は更に低濃度であればその方が、耐熱性や機械的強度の点で好ましいが、この残留量を0にするまで脱揮する必要はなくPOPの品質と脱揮にかかるコストからより好ましい酢酸ブチルの残留濃度範囲としては100ppm～600ppmである。

本発明のポリメチルメタクリレート系樹脂は溶液重合によつて製造される。重合反応開始前の単量体に対する酢酸ブチルの量は1～30重量%程度使用するが、多量に用いるのは経済的で無いので、10重量%以下がより適当である。

本発明の溶液重合は連続完全混合槽一段反応及び、連続完全混合槽とプラグフロー反応器からなる反応および連続完全混合槽多段反応、および、プラグフロー反応器のみの連続重合反応などで行うことができる。重合に用いられる連鎖移動剤は

メルカプタン類が使用できるが特に芳香環を有しない構造のものが好ましく、例えばn-ブチルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等の1価のメルカプタンの他に、グリコールジメチルカプトアセテートのような多価メルカプタン等が好ましい。一方重合開始剤としてはアゾ化合物類又は過酸化物類が使用出来るが、より好ましい物は芳香環を有しない構造のもので、アゾビスtert-ブタン、アゾビスtert-オクタンなどのアゾアルカンの他に、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物、ジtert-ブチルパーオキサイド、1,1-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ラウリルパーオキサイドなどの過酸化物が好ましいがPOPの伝送損失を低く保つ為に特に好ましいものはアゾアルカン類を開始剤とする場合である。

本発明の芯ポリマーとしては、メタクリル酸メチルの単独重合体の他に、メタクリル酸メチルと

他の共重合可能な単量体として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル、メタリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられるがこれに限定されない。これらの単独重合体又は共重合体は重量平均分子量8万～20万のものが紡糸可能である。メタクリル酸メチル系の重合体の分子量は分子量既知の標準単分散ポリスチレンを用いてGPCにて測定できる。これらの分子量は連鎖移動剤の量を適宜調節することにより可能である。本発明の芯ポリマーの重合条件は重合率や温度を特に規定するものではない。

酢酸ブチルの精製方法は極めて簡略化したものでもよいのも、本方法の特徴である。これは酢酸濃度が50ppm以下の工業用のものとして、日本の市場で容易に入手できるものをそのまま使用することができるし、好ましくは、使用前に精留すれば充分である。POPの製造方法は、連続重合によつて重合した反応物を脱揮押出機や、スリットから減圧容器に落下させ脱揮するフラツシュタン

クなどで未反応のモノマーや溶剤の酢酸ブチルを除去し、酢酸ブチルの濃度が1000ppm以下になるように除去する。

このように脱揮の終わった芯ポリマーは引き続き複合紡糸ダイに供給され、同時に供給される鞘ポリマーと共に複合紡糸され、1.3～3倍程度に延伸して光ファイバを得る。

鞘ポリマーとしては芯のポリマーの屈折率より低い屈折率を有する樹脂が用いられ、そのような鞘ポリマーとしては公知のものが使用できる。例えばフルオロアルキルメタクリレート系モノマー；フルオロアルキルアクリレート系モノマー； $\alpha$ 置換フルオロアルキルアクリレートモノマーなどを共重成分として含む共重合体あるいはビニリデンフロライド系の共重合体として、テトラフロエチレン、ヘキサフロプロペン、トリフロエチレン、ヘキサフロアセトン、フッ化ビニルエーテルなどとの共重合体などがある。

本発明によつて製造されたPOPは伝送損失は、650nmで乾燥条件下で130dB/km以下、570nmでも

80dB/km以下の高い伝送性能を有することができるし、フルオロアルキルメタクリレート系の鞘にたいして芯と鞘の密着力も強いと言うのも大きな特徴である。さらに、耐候性においても優れた性能を保持するのが特徴である。

#### (実施例)

##### 実施例1

メタクリル酸メチルを空気を吹き込みながら蒸留し、得られた留出液に窒素ガスを接触させ、溶存酸素を除去したのち、重合器に10kg/hrで供給した。精留した酢酸ブチルにn-ブチルメルカプタンを17000ppmに溶解し、アゾビスtert-オクタンは600ppmになるように酢酸ブチルに溶解した。これらの溶液をそれぞれ875g/hrずつポリアクリロニトリル製の限外濾過膜で濾過して重合器に供給した。重合は135℃で行いポリマー分が40%の反応液を脱揮押出機におくり、脱揮処理を行ったのち、引き続き複合紡糸器へ送入し、鞘材として、メチルメタクリレート単位10wt%



からなる共重合体で屈折率1.41の鞘を被覆した。得られたPOFは芯径0.98mm、鞘径1.00mmであり、その伝送損失は400nmにて190dB/km、570nmにて720dB/km、650nmにて120dB/kmであつた。

なお、このPOFの芯の中の残留酢酸ブチルの濃度はPOFの芯材1gを酢酸20mlに溶解し、アセトンで内部標準としガスクロマトグラフィ島津GC-7AカラムPEG-4000 3.5mで測定した。残留酢酸ブチルの濃度は250ppmであつた。またこの芯ポリマーをGPCで重量平均分子量を測定したところ

10万であつた。

このPOF裸線について耐候性テストを行つた。耐候性の測定はサンシャインウエザオメータ（スガ試験機株式会社製）で槽内温度43℃一時間に12分の水散布条件下に1000時間の暴露試験をおこなつた。POFの固定はPOFの裸線を5mとり、それを直径20cmの束にしその鞘の側面の全面から光を受けるようにセットした。

テストの結果はPOFの光透過量がテストの前後でどれ位保持されているかを光透過保持率によつて示す。

光透過保持率 = (暴露試験後の光透過量) / (暴露前の光透過量) × 100

表1にその結果を示す。

#### 実施例2

実施例1と同様にして得たPOFで芯ポリマーの酢酸ブチルの残量が600ppmのものと1000ppmのものについて耐候性評価を行つた。表1に結果を示す。

#### 比較例1

実施例1と同様にして得たPOFで芯ポリマーの酢酸ブチルの濃度が2000ppmのものについて耐候性評価をおこなつた結果を表1に示す。

#### 比較例2

溶剤をトルエンにして、実施例1と同様にして製造した光ファイバの耐候性の比較をした。結果を表1に示す。なおこのときのトルエンの残量は500ppmであつた。

のPOFが得られるとともに、そのPOFの耐候性は従来の溶剤を用いたものに比べ耐候性に優れたものを提供できる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

表 1

POF		実施例1	実施例2		比較例1	比較例2
残留酢酸ブチル濃度		250 ppm	600 ppm	1000 ppm	2000 ppm	0
光透過保持率	波長 500nm	80%	76%	70%	65%	50%
	570nm	93%	91%	90%	85%	75%
	650nm	98%	96%	95%	94%	85%

(発明の効果)

本発明の酢酸ブチルを溶剤にしたPOFは低損失